

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128578  
 (43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl. C10M107/24  
 C09K 5/00  
 // C10N 20:02  
 C10N 30:00  
 C10N 40:30

(21)Application number : 05-123945 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
 (22)Date of filing : 26.05.1993 (72)Inventor : EGAWA TATSUYA  
 KAWAGUCHI YASUHIRO  
 MOGAMI KENJI  
 SHIMIZU NOBUAKI

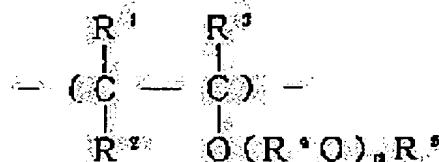
(30)Priority  
 Priority number : 04143922 Priority date : 04.06.1992 Priority country : JP  
 04237842 07.09.1992 JP

## (54) LUBRICANT FOR COMPRESSION REFRIGERATOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lubricant which is excellent in lubricity and well compatible with a hydrofluorcarbon (e.g. 1,1,2,2-tetrafluoroethane) and a hydrochlorofluorocarbon, i.e., compds. capable of substituting for a refrigerant, such as dichlorodifluoromethane, regarded as an environmental pollutant.

CONSTITUTION: The lubricant mainly comprises a polyvinyl ether consisting of structural units of the formula (wherein R1, R2, and R3 are each B or a 1-8C hydrocarbon group; R4 is a 2-10C divalent hydrocarbon group; R5 is a 1-10C hydrocarbon group; and m is 0-10).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3173684

[Date of registration] 30.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128578

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C10M107/24  
C09K 5/00  
// C10N 20:02  
30:00  
識別記号  
ZAB 9159-4H  
101  
A 8217-4H  
C 8217-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数13 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-123945

(22)出願日 平成5年(1993)5月26日

(31)優先権主張番号 特願平4-143922

(32)優先日 平4(1992)6月4日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-237842

(32)優先日 平4(1992)9月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 江川 達哉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 川口 泰宏

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 最上 憲二

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

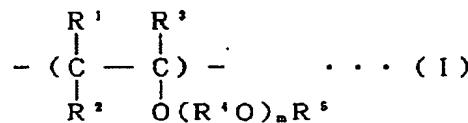
(54)【発明の名称】圧縮型冷凍機用潤滑油

(57)【要約】

【目的】 環境汚染で問題となつてゐる冷媒のジクロロジフルオロメタンなどの代替となりうる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンなどのハイドロフルオロカーボンやハイドロクロロフルオロカーボンとの相溶性が良好で、かつ潤滑性能に優れた圧縮型冷凍機用潤滑油を提供すること。

【構成】 一般式 (I)

【化1】

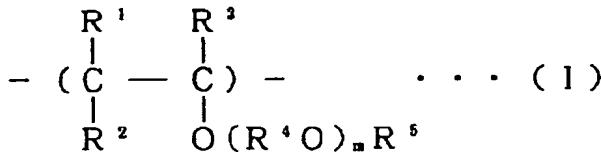


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はH又はC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>の炭化水素基、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の二価の炭化水素基、R<sup>5</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の炭化水素基、mは0～10)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とする圧縮型冷凍機用潤滑油である。

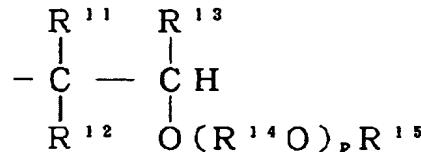
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)

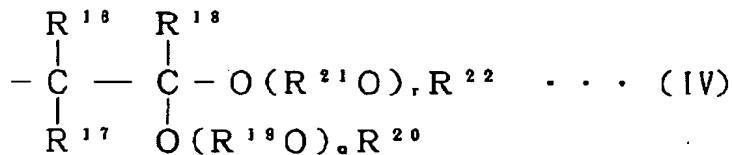
【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^4$ は炭素数2～10の二価の炭化水素基、 $R^5$ は炭素数1～10の炭化水素基、 $m$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^1$ ～ $R^5$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていてもよく、また $R^4$ Oが複数ある場合には複数の $R^4$ Oは同一であっても異なっていてもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とする圧縮型冷凍機用潤滑油。



(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^{11}$ は炭素数2～10の二価の炭化水素基、 $R^{12}$ は炭素数1～10の炭化水素基、 $p$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{11}$ Oが複数ある場合には複数の $R^{11}$ Oは同一であっても異なつ



(式中、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $q$ 及び $r$ はそれぞれその平均値が0～10の数を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、また複数の $R^{16}$ Oがある場合には複数の $R^{16}$ Oは同一であっても異なっていてもよいし、複数の $R^{17}$ Oがある場合には複数の $R^{17}$ Oは同一であっても異なっていてもよい。)で表される構造を有するものである請求項1記載の潤滑油。

【請求項4】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が前記一般式(I)で表され、かつ残りの末端

【請求項2】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が一般式(II)

【化2】



(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^9$ は炭素数2～10の二価の炭化水素基、 $R^{10}$ は炭素数1～10の炭化水素基、 $n$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^9$ Oが複数ある場合には複数の $R^9$ Oは同一であっても異なっていてもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(III)

【化3】



で表される構造を有するものである請求項1記載の潤滑油。

【請求項3】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が上記一般式(II)で表され、かつ残りの末端が一般式(IV)

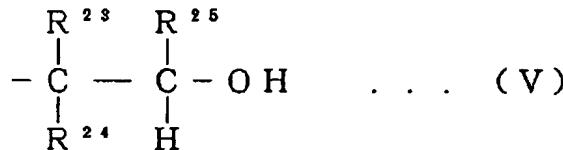
【化4】



がオレフィン性不飽和結合を有するものである請求項1記載の潤滑油。

【請求項5】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が前記一般式(II)で表され、かつ残りの末端が一般式(V)

【化5】



(式中、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよい。)で表される構造のものである請求項1記載の潤滑油。

【請求項6】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一

つの末端が前記一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (III) で表される構造のもの、その一つの末端が一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (V) で表される構造のもの、その一つの末端が一般式 (II) で表され、かつ残りの末端がオレフィン性不飽和結合を有する構造のもの、及びその一つの末端が一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (V) で表される構造のものの中から選ばれた二種以上の混合物である請求項 1 記載の潤滑油。

【請求項 7】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が前記一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (III) で表される構造のものと、その一つの末端が一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (V) で表される構造のものとの混合物である請求項 1 記載の潤滑油。

【請求項 8】 ポリビニルエーテル系化合物が、その一つの末端が前記一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (IV) で表される構造のものと、その一つの末端が一般式 (II) で表され、かつ残りの末端がオレフィン性不飽和結合を有する構造のものとの混合物である請求項 1 記載の潤滑油。

【請求項 9】 温度 40°C における動粘度が、5~100 cSt である請求項 1~8 のいずれかに記載の潤滑油。

【請求項 10】 圧縮型冷凍機が、冷媒としてハイドロフルオロカーボンを用いたものである請求項 1~9 のいずれかに記載の潤滑油。

【請求項 11】 圧縮型冷凍機が、冷媒としてハイドロクロロフルオロカーボンを用いたものである請求項 1~9 記載の潤滑油。

【請求項 12】 圧縮型冷凍機が、冷媒として 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを用いたものである請求項 1~9 のいずれかに記載の潤滑油。

【請求項 13】 圧縮型冷凍機が、冷媒としてジフルオロメタンを用いたものである請求項 1~9 のいずれかに記載の潤滑油。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な圧縮型冷凍機用潤滑油に関し、さらに詳しくは、環境汚染で問題となっている冷媒のジクロロフルオロメタン（以下、フロン 12 と称する）などの代替となりうる 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタン（以下、それぞれフロン 134a, フロン 32, フロン 125 と称する）などの水素含有フロン化合物〔ここで、フロン化合物とは、クロロフルオロカーボン (CFC), ハイドロフルオロカーボン (HFC) およびハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) を総称する。〕との相溶性が良好で、かつ潤滑性能に優れた、ポリビニルエーテル系化合物を主成分とする圧縮型冷凍

10 20 30 40 50

機用潤滑油に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 一般に、圧縮型冷凍機は圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では高温、冷却器内では低温となるので、冷媒と潤滑油は低温から高温まで幅広い温度範囲で相分離することなく、この系内を循環することが必要である。もし、冷凍機の運転中に相分離が生じると、装置の寿命や効率に著しい悪影響を及ぼす。例えば、圧縮機部分で冷媒と潤滑油の相分離が生じると、可動部が潤滑不良となって、焼き付きなどを起こして装置の寿命を著しく短くし、一方蒸発器内で相分離が生じると、粘度の高い潤滑油が存在するため熱交換の効率低下をもたらす。

【0003】 また、冷凍機用潤滑油は、冷凍機の可動部分を潤滑する目的で用いられることから、潤滑性能も当然重要となる。特に、圧縮機内は高温となるため、潤滑に必要な油膜を保持できる粘度が重要となる。必要とされる粘度は使用する圧縮機の種類、使用条件により異なるが、通常、冷媒と混合する前の潤滑油の粘度（動粘度）は、40°C で 5~1000 cSt が好ましい。これより粘度が低いと油膜が薄くなり潤滑不良を起こしやすく、高いと熱交換の効率が低下する。また、電気冷蔵庫においてはモーターとコンプレッサーが一体となっているため、その潤滑油には高い電気絶縁性が要求される。一般的には、80°C での体積固有抵抗が  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  以上が要求され、これより低いと漏電の恐れがある。さらに、潤滑油には高い安定性が要求される。例えば、加水分解などで有機酸を生じるとその量にもよるが、装置の腐蝕や摩耗を起こし易くなる。

【0004】 従来、圧縮型冷凍機の冷媒としては、フロン 12 が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、フロン 12 は、オゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒としてフロン 134a, フロン 32, フロン 125 などに代表される水素含有フロン化合物が注目されるようになってきた。この水素含有フロン化合物、特にフロン 134a は、オゾン層を破壊するおそれが少ない上に、従来の冷凍機の構造をほとんど変更することなく、フロン 12 と代替が可能である等、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。圧縮型冷凍機の冷媒として、フロン 12 の代わりに前記フロン 134a 等の水素含有フロン化合物が採用されると、潤滑油としては、当然、このフロン 134a, フロン 32, フロン 125 等の水素含有フロン化合物との相溶性に優れ、かつ前記の要求性能を満たしうる潤滑性能に優れたものが要求され

る。しかし、従来のフロン12と共に用いられてきた潤滑油は、フロン134a、フロン32、フロン125等の水素含有フロン化合物との相溶性が良好でないため、これらの化合物に適した新しい潤滑油が必要となる。この場合、特にフロン12の代替に際し、装置の構造をほとんど変化させないことが要望されており、潤滑油のために、現装置の構造を大きく変化させることは望ましいことではない。

【0005】フロン134aと相溶性を有する潤滑油としては、例えばポリオキシアルキレングリコール系が知られている。例えばResearch Disclosure, 第17463号(1978年10月)、米国特許公報第4755316号、特開平1-256594号公報、特開平1-259093号公報、特開平1-259094号公報、特開平1-271491号公報、特開平2-43290号公報、特開平2-84491号公報、特開平2-132176~132178号公報、特開平2-132179号公報、特開平2-173195号公報、特開平2-180986~180987号公報、特開平2-182780~182781号公報、特開平2-242888号公報、特開平2-258895号公報、特開平2-269195号公報、特開平2-272097号公報、特開平2-305893号公報、特開平3-28296号公報、特開平3-33193号公報、特開平3-103496~103497号公報、特開平3-50297号公報、特開平3-52995号公報、特開平3-70794~70795号公報、特開平3-79696号公報、特開平3-106992号公報、特開平3-109492号公報、特開平3-121195号公報、特開平3-205492号公報、特開平3-231994号公報、特開平4-15295号公報、特開平4-39394号公報、特開平4-41591~41592号公報などが挙げられる。しかし、ポリオキシアルキレングリコール系は一般に体積固有抵抗が低く、80℃で $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の値を満足する例は未だ示されていない。ポリオキシアルキレングリコールの他に、フロン134aと相溶性を有する化合物として、エステル系としては英國特許公開第2216541号公報、WO6979(1990)号、特開平2-276894号公報、特開平3-128992号公報、特開平3-88892号公報、特開平3-179091号公報、特開平3-252497号公報、特開平3-275799号公報、特開平4-4294号公報、特開平4-20597号公報、米国特許第5021179号明細書などが挙げられる。しかし、エステル系潤滑油は加水分解によりカルボン酸を生成することがその構造上避けられず、そのため装置の腐蝕を起こす。例えば、自動車用空調機にはゴムホースが用いられているが、そこから水分の混入があるので用いることができない。また、電気冷蔵庫においては、その使用中に水分の混入する恐れ

はないが、潤滑油が交換されることなく長時間使用されるので、製造時に混入した水分はそのほとんどが加水分解に供されるため問題となる。これらの問題のため、エステル系潤滑油を圧縮型冷凍機に使用する場合には、現装置または製造装置の大幅な改良が必要であり好ましくない。ここで、耐加水分解性のよいエステル系冷凍機油として、特開平3-275799号公報にはエポキシ化合物を含有することを特徴とする冷凍機油組成物が示されているが、該冷凍機油組成物の耐加水分解性はエポキシ基が水と反応しアルコールとなるため、水の量が多い場合は冷凍機油組成物が大きく変わる恐れがあり、水の量が少ない場合においても生成したアルコールはエステル交換反応をおこすため冷凍機油組成物が大きく変わる恐れがあり好ましくない。

【0006】また、カーボネート系としては、特開平3-149295号公報、欧州特許421298号公報、特開平3-217495号公報、特開平3-247695号公報、特開平4-18490号公報、特開平4-63893号公報などが挙げられる。しかし、カーボネート系においてもエステル系と同様に加水分解の問題がある。このように、フロン134aとの相溶性が充分に良好で、安定性、潤滑性能に優れ、かつ80℃で体積固有抵抗が $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を有する圧縮型冷凍機用潤滑油は、未だ見出されていないのが現状であり、その開発が強く望まれている。

#### 【0007】

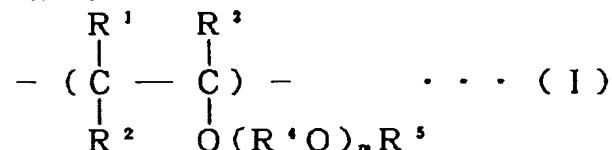
【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような要望にこたえ、特に環境汚染で問題となっている冷媒のフロン12あるいは他の分解しにくいフロン化合物の代替となりうるフロン134a、フロン32、フロン125などの水素含有フロン化合物との相溶性が、全使用温度範囲にわたって良好であるとともに、安定性及び潤滑性に優れ、かつ80℃での体積固有抵抗が $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である圧縮型冷凍機用潤滑油を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する圧縮型冷凍機用潤滑油を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とする潤滑油により、その目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、一般式(I)

#### 【0009】

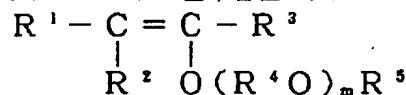
#### 【化6】



【0010】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、R<sup>4</sup>は炭素数2～10の二価の炭化水素基、R<sup>5</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、mはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていてもよく、またR<sup>4</sup>Oが複数ある場合には複数のR<sup>4</sup>Oは同一であっても異なっていてもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とする圧縮型冷凍機用潤滑油を提供するものである。

【0011】本発明の圧縮型冷凍機用潤滑油は、前記一般式(I)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物を主成分とするである。上記一般式(I)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、水素原子あるいは炭素数5以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子あるいは炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。

【0012】一方、一般式(I)中のR<sup>4</sup>は、炭素数2～10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数2～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはエチレン基；フェニルエチレン基；1,2-ブロビレン基；2-フェニル-1,2-ブロビレン基；1,3-ブロビレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチル



【0017】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びmは前記と同じである。)で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物に対応する各種のものがあるが、例え

10

20

30

30

40

フェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレンなどの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの内で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。また複数のR<sup>4</sup>Oは同一であっても異なっていてもよい。なお、一般式(I)におけるmは繰り返し数を示し、その平均値が0～10、好ましくは0～5の範囲の数である。

【0013】さらに、一般式(I)におけるR<sup>5</sup>は炭素数1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基を示す。この内で炭素数8以下の炭化水素基が好ましく、mが0のときは炭素数1～6のアルキル基が、mが1以上のときは炭素数1～4のアルキル基が特に好ましい。

【0014】本発明のポリビニルエーテル系化合物は、上記一般式(I)で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数(即ち重合度)は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は5～1000cSt(40℃)、好ましくは5～800cSt(40℃)である。

【0015】本発明のポリビニルエーテル系化合物は、対応するビニルエーテル系モノマーの重合により製造することができる。ここで用いることのできるビニルエーテル系モノマーは、一般式(VI)

【0016】

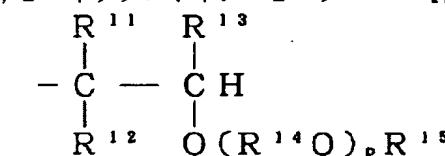
【化7】

... (VI)

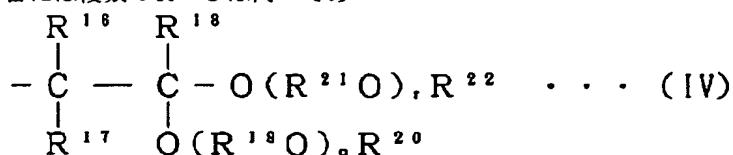
ばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル-*n*-プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル-*n*-ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル-sec-ブチルエーテル；ビニル

50

-t e r t -ブチルエーテル；ビニル-n-ペンチルエーテル；ビニル-n-ヘキシリエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-プロピルエーテル；ビニル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1, 4-ジメチル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1, 4, 7-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2, 6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2, 6, 9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロパン；1-エトキシプロパン；1-n-プロポキシプロパン；1-イソプロポキシプロパン；1-n-ブトキシプロパン；1-イソブトキシプロパン；1-sec-ブトキシプロパン；1-tert-ブトキシプロパン；2-メトキシプロパン；2-エトキシプロパン；2-n-プロポキシプロパン；2-イソプロポキシプロパン；2-sec-ブトキシプロパン；2-tert-ブトキシプロパン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1-n-プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-ブテン；1-n-ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1-sec-ブトキシ-1-ブテン；1-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2-n-プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブテン；2-n-ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2-sec-ブトキシ-1-ブテン；2-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2-n-プロポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブ



【0022】(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、R<sup>11</sup>は炭素数2～10の二価の炭化水素基、R<sup>15</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、nはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>14</sup>Oが複数ある場合には複数のR<sup>14</sup>Oは同一であ



【0024】(式中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それら

はたがいに同一であっても異なっていてもよく、R<sup>16</sup>及びR<sup>18</sup>はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を

テン；2-n-ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2-sec-ブトキシ-2-ブテン；2-tert-ブトキシ-2-ブテン等が挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。

【0018】本発明の潤滑油に主成分とする用いられる前記一般式(I)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物は、その末端を本開示例に示す方法及び公知の方法により、所望の構造に変換することができる。変換する基としては、飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、アミド、ニトリルなどを挙げることができる。本発明の潤滑油の主成分であるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するものが好ましく用いられる。すなわち、(1)その一つの末端が、一般式(II)

【0019】

【化8】



【0020】(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、R<sup>6</sup>は炭素数2～10の二価の炭化水素基、R<sup>10</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、nはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>9</sup>Oが複数ある場合には複数のR<sup>9</sup>Oは同一であっても異なっていてもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(III)

【0021】

【化9】



っても異なっていてもよい。)で表される構造を有するもの、(2)その一つの末端が上記一般式(II)で表され、かつ残りの末端が一般式(IV)

【0023】

【化10】

はたがいに同一であっても異なっていてもよく、R<sup>16</sup>及びR<sup>18</sup>はそれぞれ炭素数2～10の二価の炭化水素基を

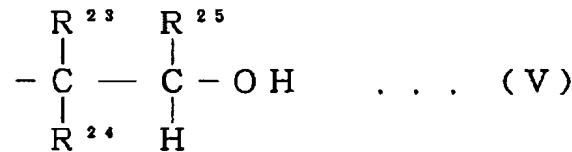
示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $R^{11}$ 及び $R^{11}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $q$ 及び $r$ はそれぞれその平均値が0～10の数を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、また複数の $R^{11}O$ がある場合には複数の $R^{11}O$ は同一であっても異なっていてもよいし、複数の $R^{11}O$ がある場合には複数の $R^{11}O$ は同一であっても異なっていてもよい。)で表される構造を有するもの、

(3) その一つの末端が前記一般式 (II) で表され、かつ残りの末端がオレフィン性不飽和結合を有するもの、

(4) その一つの末端が前記一般式 (II) で表され、かつ残りの末端が一般式 (V)

【0025】

【化11】



【0026】(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよい。)で表される構造のもの、である。該ポリビニルエーテル系化合物は、前記(1)～(4)の末端構造を有するものの中から選ばれた二種以上の混合物であってもよい。このような混合物としては、例えば前記(1)のものと(4)のものとの混合物、及び前記(2)のものと(3)のものとの混合物を好ましく挙げができる。

【0027】本発明の冷凍機用潤滑油は、上記ポリビニルエーテル系化合物を主成分とするものである。冷媒と混合する前の潤滑油の動粘度は、40℃で5～1000cStが好ましいため、この粘度範囲のポリビニルエーテル系化合物を生成するよう、前記原料、開始剤及び反応条件を選定することが好ましい。また、このポリマーの平均分子量は、通常150～4000である。なお、上記動粘度範囲外のポリマーでも、他の動粘度のポリマーと混合することで、上記動粘度範囲内に粘度調整することも可能である。本発明の冷凍機用潤滑油は、上記ポリビニルエーテル系化合物を単独で用いてもよく、又二種以上組み合わせて用いてもよい。更に、他の潤滑油と混合して用いることもできる。

【0028】また、本発明の冷凍機用潤滑油には、従来の潤滑油に使用されている各種添加剤、例えば耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、耐摩耗添加剤、極圧剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点低下剤などを所望に応じて添加することができる。上記耐荷重添加剤としては、モノスルフィド類、ポリスルフィド類、スル

ホキシド類、スルホン類、チオスルフィネート類、硫化油脂、チオカーボネート類、チオフェン類、チアゾール類、メタンスルホン酸エステル類などの有機硫黄化合物系のもの、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類(トリクロレジルホスフェート)などのリン酸エステル系のもの、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類などの亜リン酸エステル系のもの、チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系のもの、高級脂肪酸、ヒドロキシアリール脂肪酸類、含カルボン酸多価アルコールエステル類、アクリル酸エステル類などの脂肪酸エステル系のもの、塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体などの有機塩素系のもの、フッ素化脂肪族カルボン酸類、フッ素化エチレン樹脂、フッ素化アルキルポリシロキサン類、フッ素化黒鉛などの有機フッ素化系のもの、高級アルコールなどのアルコール系のもの、ナフテン酸塩類(ナフテン酸鉛)、脂肪酸塩類(脂肪酸鉛)、チオリン酸塩類(ジアルキルジチオリン酸亜鉛)、チオカルバミン酸塩類、有機モリブデン化合物、

20 有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、ホウ酸エステルなどの金属化合物系のものがある。塩素捕捉剤としては、グリシジルエーテル基含有化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステル類、エポキシ化油脂、エポキシシクロアルキル基含有化合物などがある。酸化防止剤としては、フェノール類(2,6-ジターシャリーブチル-4-クレゾール)、芳香族アミン類(α-ナフチルアミン)などがある。金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾール誘導体などがある。消泡剤としては、シリコーンオイル(ジメチルポリシロキサン)、ポリメタクリレート類などがある。清浄分散剤としてはスルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類などがある。粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ジエン水素化共重合体などがある。

【0029】また、本発明の潤滑油は、冷媒との相溶性に優れるとともに、潤滑性能に優れることから、圧縮型冷凍機用の潤滑油として用いられる。従来の潤滑油と異なり、フロン134a等の水素含有フロン化合物(具体的には、上記フロン134a以外に、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン(フロン-123)；1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(フロン-142b)；1,1-ジフルオロエタン(フロン-152a)；クロロジフルオロメタン(フロン-22)；トリフルオロメタン(フロン-23)；ジフルオロメタン(フロン32)あるいはベンタフルオロエタン(フロン125)などとの相溶性が良好である。また、冷媒との相溶性を改善する目的で、他の圧縮型冷凍機用潤滑油に混合して使用することもできる。

【0030】

【実施例】次に調製例、製造例、実施例及び比較例によ

り本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例 1

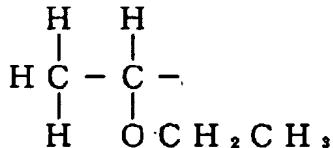
ラネーニッケル（川研ファインケミカル社製、商品名：M 3 0 0 T）1 0 0 g（含水状態）をフラスコに取り、無水エタノール1 0 0 gを加えてよく混合した。その後、静置してラネーニッケルを沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。フラスコ内に残ったラネーニッケルに対し、上記の操作を5回行った。なお、製造例で使用したラネーニッケルは、この調製例で得られたエタノールで湿った状態のものである。

【 0 0 3 1 】 調製例 2

ゼオライト（東ソー社製、商品名HS Z 3 3 0 HUA）2 0 gを1 0 0 ミリリットルのナス型フラスコに入れ、1 5 0 ℃の油浴につけ、油回転式の真空ポンプで1時間減圧状態にした。室温まで冷却後、乾燥窒素で常圧にした。なお、製造例で使用したゼオライトは、この調製例で得られたものである。

【 0 0 3 2 】 製造例 1

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラスコに、エチルビニルエーテル6 0 0 g、メタノール7 2 gおよびヘキサン2 4 0 0 gを加えて攪拌下に水冷し、溶液の温度が5 ℃となったところで三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体3. 6 gをテトラヒドロフラン2 0 gに溶解させた溶液を加えて1時間攪拌した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した、エチルビニルエーテルの還流が冷却管に認められた。反応混合物を洗浄槽に移し、3 w t %水酸化ナトリウム水溶液1 5 0 0 ミリリットルで3回洗浄し、さらに水1 5 0 0 ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターで濃縮後、減圧下(0. 2 mmHg)、5 0 ℃で1時間乾燥し、粗製物4 6 8 gを得た。滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラス



( A )

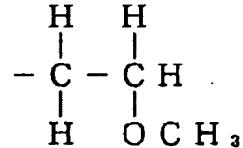
【 0 0 3 4 】 製造例 2

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラスコに、エチルビニルエーテル6 0 0 g、メタノール6 0 gおよびヘキサン2 4 0 0 gを加えて攪拌下に水冷し、溶液の温度が5 ℃となったところで三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体3. 6 gをテトラヒドロフラン2 0 gに溶解させた溶液を加えて1時間攪拌した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した、エチルビニルエーテルの還流が冷却管に認められた。反応混合物を洗浄槽に移し、3 w t %水酸化ナトリウム水溶液1 5 0 0 ミリリットルで3回洗浄し、さらに水1 5 0

コに、得られた粗製物4 0 0 g、アセトン5 0 0 g、水8 0 0 g、濃塩酸(3 5 w t %)1 0 gを入れ、5 0 ~ 6 0 ℃で3時間攪拌した。炭酸水素ナトリウムで塩酸を中和後、ロータリーエバボレーターを用い減圧下でアセトンなどを除去し、ヘキサン4 0 0 ミリリットルに注いだ。水相を除去した後、水4 0 0 ミリリットルで1回洗浄した。ヘキサン相をオートクレーブに入れ、酸化白金0. 8 gを触媒として、水素圧2 0 k g / c m<sup>2</sup>、5 0 ℃で1時間水素添加を行った。酸化白金をろ別後、2リットルのガラス製フラスコに移し、室温下でメタノール4 0 gおよび水素化硼素ナトリウム8 gを加え1時間攪拌した。酢酸水溶液で弱酸性とした後、炭酸水素ナトリウムで酢酸を中和した。これを、水4 0 0 ミリリットルで1回洗浄し、ロータリーエバボレーターを用い減圧下で溶媒および水分を除去した。得られた残留物をテトラヒドロフラン3 0 0 ミリリットルに溶解し、ナトリウムハイドライド1 2 gと1時間反応させた。この際、水素ガスの発生が認められた。次いで、ヨウ化メチル1 2 0 gを3 0 分で滴下した。この際、発熱が認められた。ヨウ化メチルを滴下後、1時間攪拌した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下で溶媒および未反応原料を除去した。残留物を2リットル洗浄槽に移し、ヘキサン4 0 0 ミリリットルに溶解させた後、水4 0 0 ミリリットルで5回洗浄した。さらに、イオン交換樹脂を4 0 g加えて3時間攪拌した。イオン交換樹脂をろ別した後、ヘキサンをロータリーエバボレーターを用い減圧下で除去した。得られた本発明の潤滑油の収量は2 0 0 gであった。核磁気共鳴スペクトル(以下、N M Rと称す)、赤外線吸収スペクトル(以下、I Rと称する)測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方が(B)であった。

【 0 0 3 3 】

【化12】



( B )

40 0 ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターで濃縮後、減圧下(0. 2 mmHg)、5 0 ℃で1時間乾燥し、粗製物4 5 2 gを得た。滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラスコに、得られた粗製物4 0 0 g、アセトン5 0 0 g、水8 0 0 gおよび濃塩酸(3 5 w t %)1 0 gを入れ、5 0 ~ 6 0 ℃で3時間攪拌した。炭酸水素ナトリウムで塩酸を中和後、ロータリーエバボレーターを用い減圧下でアセトンなどを除去し、ヘキサン4 0 0 ミリリットルに注いだ。水相を除去した後、水4 0 0 ミリリットルで1回洗浄した。ヘキサン相をオートクレーブに入れ、酸化

白金0.8 gを触媒として、水素圧20 kg/cm<sup>2</sup>、50°Cで1時間水素添加を行った。酸化白金をろ別後、2リットルのガラス製フラスコに移し、室温下でメタノール40 gおよび水素化硼素ナトリウム8 gを加え1時間攪拌した。酢酸水溶液で弱酸性とした後、炭酸水素ナトリウムで酢酸を中和した。これを水400ミリリットルで1回洗浄し、ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒および水分を除去した。得られた残留物をテトラヒドロフラン300ミリリットルに溶解し、ナトリウムハイドライド12 gと1時間反応させた。この際、水素ガスの発生が認められた。次いで、ヨウ化メチル120 gを30分で滴下した。この際、発熱が認められた。ヨウ化メチルを滴下後、1時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用い減圧下で溶媒および未反応原料を除去した。残留物を2リットル洗浄槽に移し、ヘキサン400ミリリットルに溶解させた後、水400ミリリットルで5回洗浄した。さらに、イオン交換樹脂を40 g加えて3時間攪拌した。イオン交換樹脂をろ別した後、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用い減圧下で除去した。得られた本発明の潤滑油の収量は208 gであった。NMR、IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方が(B)と(C)の混合物であった。

## 【0035】製造例3

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラスコに、ヘキサン500 gを入れ、三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体12 gをテトラヒドロフラン24 gに溶解させた溶液を加えて、氷水浴で冷却して5°Cとした。滴下ロートにエチルビニルエーテル2000 gおよびメタノール120 gを入れ、これを1時間30分で滴下した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した。氷水浴で冷却しながら約30°Cに保った。滴下終了後、30分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、3wt%水酸化ナトリウム水溶液1500ミリリットルで3回洗浄し、さらに水1500ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い、減圧下溶媒および未反応原料を除去し、粗製物1806 gを得た。次に、滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた2リットルのガラス製フラスコに、得られた粗製物400 g、テトラヒドロフラン300 gを入れ、続いて水素化リチウムアルミニウム15 gを入れ30分間攪拌した。滴下ロートに三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体196 gを入れ、1時間で滴下した。この際、発熱が認められたが、氷水浴で冷却し10~20°Cに保った。滴下終了後、30分間攪拌した。次いで、水酸化ナトリウム溶液を加え中性とした。得られた沈殿をろ別し液相をロータリーエバポレーターにかけ、生成したアルコール、溶媒および水分を減圧下で除去した。残分を2リットルの洗浄槽に移し、ヘキサン500ミリリットルに溶解させた後、5wt%水酸化ナトリウム水溶液200ミリリットルで10回洗浄後、水200ミリリットルで

3回洗浄した。さらに、イオン交換樹脂を100 g加え3時間攪拌した。イオン交換樹脂をろ別した後、ヘキサンをロータリーエバポレーターを用い減圧下で除去した。得られた本発明の潤滑油の収量は235 gであった。NMR、IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方が(B)と(C)の混合物であった。

## 【0036】

## 【化13】

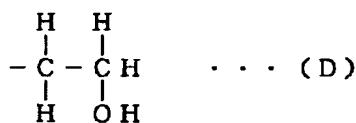


## 【0037】製造例4

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルガラス製フラスコにトルエン1000 g、アセトアルデヒドジエチルアセタール500 gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体5.0 gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル2500 gを入れ2時間30分で滴下した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した。氷水浴で冷却しながら約25°Cに保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液1000ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水1000ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を2833 gを得た。SUS-316 L製2リットルオートクレーブに粗製品600 g、ヘキサン600 g、ラネニッケル60 gおよびゼオライト60 gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧20 kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧20 kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を50 kg/cm<sup>2</sup>とし攪拌しながら30分で130°Cに昇温した。130°Cで1時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起り、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を50 kg/cm<sup>2</sup>とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン100ミリリットルで2回洗浄し、洗浄液は反応液と合わせ、ろ紙を用いてろ過を行った。洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液500ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水500ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は468 gであった。NMR、IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方は大部分が(C)であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

【0038】

【化14】

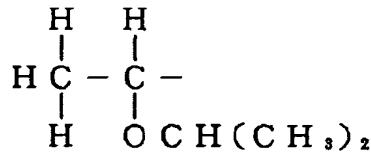


【0039】製造例5

製造例4でデカンテーションにより除いた触媒を用い、製造例4で製造した粗製品600gを製造例4と同様の方法で反応させた。収量は501gであった。なお、触媒はさらにリサイクル使用可能であった。NMR, IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方は大部分が(C)であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

【0040】製造例6

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた1リットルガラス製フラスコにトルエン250g, イソプロピルアルコール36.82gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体4.35gを入れた。滴下ロートにイソプロピルビニルエーテル500gを入れ、30分で滴下した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した。氷水浴で冷却しながら約30℃に保った。滴下終了後、5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、3wt%水酸化ナトリウム水溶液130ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水200ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒及び未反応原料を除去し粗製品を475.3gを得た。SUS-316L製1リ



(E)

【0042】製造例7

1リットルオートクレーブにトルエン200g、メタノール5.5gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体1.2gを入れ、オートクレーブ内を窒素置換した。オートクレーブ内を攪拌しながらメチルビニルエーテル200gを4時間で圧入した。この間、反応が起こり発熱が認められたので、オートクレーブを氷水浴で冷却しながらオートクレーブ内を約5℃に保って反応を行った。メチルビニルエーテルの圧入終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液100ミリリットルで3回洗浄し、さらに水100ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒及び未反応原料を除去し粗製品を165gを得た。オートクレーブに粗製品165g、ヘキサン200g、ラネニッケル15gおよびゼオライト15gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧20kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧し

10

1時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を50kg/cm<sup>2</sup>とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン100ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、ろ紙を用いてろ過を行った。なお、触媒はさらにリサイクル使用可能であった。反応液、洗浄液を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液200ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水200ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は287gであった。NMR, IRの測定結果、ポリマーの末端構造の一方が(E)であり、もう一方は大部分は(F)であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

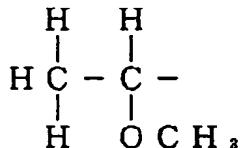
20

20&lt;/

去した。収量は150gであった。NMR, IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(G)であり、もう一方の大部分が(B)であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

【0043】

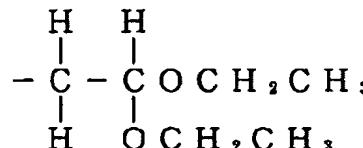
【化16】



(G)

【0044】製造例8

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルガラス製フラスコにトルエン1000g、アセトアル



(I)

【0046】製造例9

SUS-316L製2リットルオートクレーブに製造例8で得たエチルビニルエーテルポリマー700g、ラネニッケル35g、ゼオライト35gおよび水1.5gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧10kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧10kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を35kg/cm<sup>2</sup>とし攪拌しながら30分で140℃に昇温した。140℃で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起り、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を35kg/cm<sup>2</sup>とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。濾紙を用いて濾過を行った。2リットル洗浄槽に移し、ヘキサン300gで希釈し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液250ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水250ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は550gであった。NMR, IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方が(C)と(D)の混合物であった。

【0047】製造例10

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた500ミリリットルガラス製フラスコにトルエン50g、アセトアルデヒドジエチルアセタール17.7gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体1.5gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル43gを入れイソプロピルビニ

10 デヒドジエチルアセタール500gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体5.0gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル2500gを入れ2時間30分で滴下した。この間反応が開始し、反応液の温度が上昇した。氷水浴で冷却しながら約25℃に保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液1000ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水1000ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い、減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を2833gを得た。NMR, IR測定の結果ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方が(H)と(I)の混合物であり、その比は(H)/(I)=1/4.5であった。

【0045】

【化17】



ルエーテル65gを入れ50分で滴下した。反応熱により、反応液の温度が上昇するが、氷水浴で冷却しながら約30℃に保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液100ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水150ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を120g得た。その粗製品の40℃での動粘度は48.8cStであった。NMR, IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)と(E)の混合物であり、もう一方が(H)と(I)および、(H), (I)のオキシエチル基部分がオキシソプロピルである構造のものの混合物であった。

【0048】製造例11

SUS-316L製1リットルオートクレーブに製造例10で得たエチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル共重合ポリマーを110g、ヘキサン300g、ラネニッケル5.5gおよびゼオライト5.5gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧20kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧20kg/cm<sup>2</sup>とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を50kg/cm<sup>2</sup>とし攪拌しながら30分で140℃に昇温した。140℃で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起り、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を50kg/cm<sup>2</sup>とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。濾紙を用いて濾過を行った。洗

浄槽に移し、5 w t %水酸化ナトリウム水溶液100ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水150ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は97gであった。NMR、IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)と(E)の混合物であり、もう一方の大部分が(C)と(F)の混合物であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

【0049】製造例12

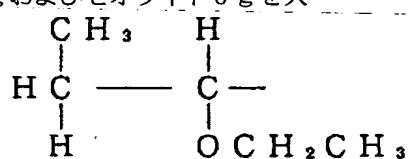
滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた500ミリリットルガラス製フラスコにトルエン80g、プロピオンアルデヒドジエチルアセタール40gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.4gを入れた。滴下ロートに1-エトキシ-1-プロパン116gを入れ60分で滴下した。反応熱により、反応液の温度が上昇するが、氷水浴で冷却しながら約30℃に保った。滴下終了後40分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液150ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水200ミリリットルで3回洗浄した。ロータリー-エバボレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を140gを得た。その粗製品の40℃での動粘度は34.4cStであった。SUS-316L製1リットルに粗製品120g、ヘキサン300g、ラネニッケル6gおよびゼオライト6gを入

10  $k\ g / c\ m^3$  とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン50ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、濾紙を用いて濾過を行った。1リットル洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液150ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水200ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は95gであった。NMR, IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が

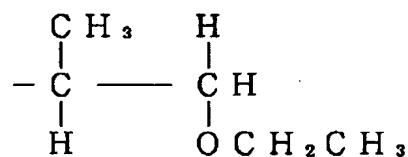
20 (J) であり、もう一方の大部分が(K)であった。また、少量の末端が(L)であることが確認された。

〔0050〕

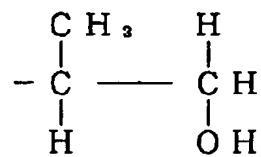
【化 1 8】



( J )



(K)



(L)

### 【0051】製造例13

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルガラス製フラスコにトルエン1000g、エタノール304gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体7.8gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル328.4gを入れ4時間30分で滴下した。この間反応熱により、反応液の温度上昇が見られるが、氷水浴で冷却しながら約25℃に保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水

溶液 1 100 ミリリットルで 3 回洗浄し、さらに、水 1 100 ミリリットルで 3 回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を 3397 g を得た。SUS-316L 製 2 リットルにオートクレーブ粗製品 600 g, ヘキサン 600 g, ラネーニッケル 18 g およびゼオライト 18 g を入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 20 kg/cm<sup>2</sup> とし、約 30 秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 20 kg/cm<sup>2</sup>

$\text{m}^2$  とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし攪拌しながら30分で  $140^\circ\text{C}$  に昇温した。  $140^\circ\text{C}$  で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン100ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、濾紙を用いて濾過を行った。洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液500ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水500ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は492gであった。NMR、IR測定の結果、ポリマーの末端構造の一方が(A)であり、もう一方の大部分が(C)であった。また、少量の末端が(D)であることが確認された。

## 【0052】製造例14

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルガラス製フラスコにトルエン1000g、アセトアルデヒドジエチルアセタール500gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体5.0gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル2700gを入れ3時間で滴下した。反応熱により、反応液の温度が上昇するが、氷水浴で冷却しながら約25°Cに保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液1000ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水1000ミリリットルで3回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を3040g得た。その組成物の40°Cでの粘度は42.1cStであった。SUS-316L製2リットルオートクレーブに粗製品600g、ヘキサン600g、ラネニッケル18gおよびゼオライト18gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$  とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$  とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし攪拌しながら30分で  $140^\circ\text{C}$  に昇温した。  $140^\circ\text{C}$  で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン100ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、濾紙を用いて濾過を行った。洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液500ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水500ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は498gであった。ポリマーの末端構造は製造例4と同様であった。

## 【0053】製造例15

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルガラス製フラスコにトルエン1000g、アセトアルデヒドジエチルアセタール450gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体4.5gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル3200gを入れ4時間10分で滴下した。反応熱により、反応液の温度が上昇するが、氷水浴で冷却しながら約25°Cに保った。滴下終了後5分間攪拌した。反応混合物を洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液1000ミリリットルで3回洗浄し、さらに、水1000ミリリットルで3回洗浄した。

ロータリーエバボレーターを用い減圧下溶媒および未反応原料を除去し粗製品を3466g得た。その粗製品の40°Cでの粘度は76.1cStであった。SUS-316L製2リットルに粗製品600g、ヘキサン600g、ラネニッケル18gおよびゼオライト18gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$  とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入し、水素圧 $20 \text{ kg/cm}^2$  とし、約30秒間攪拌した後脱圧した。この操作をさらに一回行った後、水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし攪拌しながら30分で  $140^\circ\text{C}$  に昇温した。  $140^\circ\text{C}$  で2時間反応した。昇温中及び昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を  $50 \text{ kg/cm}^2$  とし反応を行った。反応終了後室温まで冷却し常圧まで減圧した。1時間静置し触媒を沈降させ反応液をデカンテーションで除いた。触媒をヘキサン100ミリリットルで2回洗浄し洗浄液は反応液と合わせ、濾紙を用いて濾過を行った。洗浄槽に移し、5wt%水酸化ナトリウム水溶液500ミリリットルで3回洗浄、次いで蒸留水500ミリリットルで5回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は495gであった。ポリマーの末端構造は製造例4と同様であった。

【0054】製造例16(比較製造例)

ディーンシャターク管、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラス製フラスコに、ペンタエリスリトール1091gおよびn-ヘキサン酸3909gを加えて攪拌しながら昇温した。溶液の温度が200°Cとなつたところで3時間保持し、さらに220°Cに昇温した後、10時間保持した。この間に反応が開始し水が生成した。反応終了後、反応液を150°Cまで降温し、減圧下未反応のn-ヘキサン酸の大部分量を回収した。残った液を洗浄槽に移し、ヘキサン2リットルに溶解させた後、3wt%水酸化ナトリウム水溶液1500ミリリットルで3回洗浄し、さらに水1500ミリリットルで3

回洗浄した。ロータリーエバボレーターを用い減圧下、ヘキサン、水分等を除去した。収量は495gであった。ポリマーの末端構造は製造例4と同様であった。

回洗浄した。さらに、イオン交換樹脂を800g加えて3時間攪拌した。イオン交換樹脂をろ別した後、ヘキサンをロータリーエバボレーターを用い減圧下で除去した。得られたポリオールエステル系の潤滑油の収量は390gであった。

【0055】実施例1

製造例1で生成した本発明の潤滑油を用いて、動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定した。得られた結果を第1表に示す。なお、各測定条件は次の通りである。

□動粘度

JIS K2283-1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて測定した。

□相溶性

(a) フロン134a

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(フロン134a)に対し、5重量%および10重量%となるように所定量の試料を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管およびフロン134aガス配管に接続した。アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して所定量のフロン134aを採取した。次いで、アンプルを封じ、恒温槽中で低温側の相溶性については室温から-60℃まで徐々に冷却することで、一方、高温側の相溶性については室温から+80℃まで徐々に加熱することで相分離が始まる温度を測定した。低温側では相分離温度が低いほど、また高温側では相分離温度が高いほど好ましい。

(b) フロン32

ジフルオロメタン(フロン32)に対し、10重量%および20重量%となるように所定量の試料を耐圧ガラスアンプルに加え、これを真空配管およびフロン32ガス配管に接続した。アンプルを室温で真空脱気後、液体窒素で冷却して所定量のフロン32を採取した。次いで、アンプルを封じ、恒温槽中で低温側の相溶性については室温から徐々に冷却することで、一方、高温側の相溶性については室温から+40℃まで徐々に加熱することで相分離が始まる温度を測定した。低温側では相分離温度が低いほど、また高温側では相分離温度が高いほど好ま

しい。

□体積固有抵抗

試料を、減圧下(0.3~0.8mmHg)100℃で1時間乾燥させた後、80℃の恒温槽中の体積固有抵抗測定用の液体セルに封入した。40分間80℃の恒温槽に保持した後、アドバンテスト社製R8340超絶縁計を用い、印加電圧250Vで測定した。

□加水分解安定性

容量250ミリリットルの耐圧製ビンに試料75g、水25gおよび銅(13mm×50mm)を入れ、容器内を窒素雰囲気とした。回転式恒温槽中、温度102℃で192時間保持した。その後、試料油の外観、全酸価および銅片の状態を観察した。

【0056】実施例2~15

製造例2~15で生成した本発明の潤滑油を用いて、実施例1と同様にして動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定した。得られた結果を第1表に示す。なお、実施例14と15についてはフロン32との相溶性も測定した。その結果を第2表に示す。

【0057】比較例1

市販パラフィン系鉱油(VG32)を用いて、実施例1と同様にして動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0058】比較例2

ポリプロピレングリコール(日本油脂(株)製;ユニループMB11)を用いて、実施例1と同様にして動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0059】比較例3

製造例16で生成したポリオールエステル系の潤滑油を用いて、実施例1と同様にして動粘度、フロン134aとの相溶性、体積固有抵抗、加水分解安定性を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0060】

【表1】

第1表

	サンプル	動粘度 (cSt)	フロン134aとの相溶性				
			低温側分離温度 (°C)		高温側分離温度 (°C)		
			40°C	100°C	5%	10%	5%
実施例1	製造例1	17.8	3.68	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例2	製造例2	49.8	6.55	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例3	製造例3	51.0	6.57	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例4	製造例4	41.2	6.24	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例5	製造例5	37.9	6.07	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例6	製造例6	22.8	3.77	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例7	製造例7	631.0	26.30	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例8	製造例8	38.1	5.18	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例9	製造例9	37.9	5.67	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例10	製造例10	48.8	6.05	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例11	製造例11	40.0	5.85	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例12	製造例12	26.8	4.20	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例13	製造例13	16.5	3.41	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例14	製造例14	31.6	5.15	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
実施例15	製造例15	55.2	7.32	-60.0 >	-60.0 >	80.0 <	80.0 <
比較例1	鉱油*1	37.7	4.6	溶解しない		溶解しない	
比較例2	グリコール*2	56.1	10.8	-60.0 >	-60.0 >	55.5	51.5
比較例3	製造例16	17.9	4.0	-60.0 >	-45.0	80.0 <	80.0 <

\* 1 · · 市販パラフィン系鉱油

\* 2 · · ポリプロピレングリコール

第1表(続き)

	80°Cにおける 体積固有抵抗 (Ω・cm)	加水分解試験後		
		試料油		銅片 外観
		外観	全酸価(mgKOH/g)	
実施例1	$1.5 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例2	$3.9 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例3	$1.5 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例4	$2.0 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例5	$1.6 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例6	$6.1 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例7	$1.3 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例8	$1.5 \times 10^{12}$	—	—	—
実施例9	$1.9 \times 10^{12}$	良好	0.5 >	良好
実施例10	$1.4 \times 10^{12}$	—	—	—
実施例11	$1.9 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例12	$6.5 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例13	$2.3 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
実施例14	$1.5 \times 10^{14}$	良好	0.5 >	良好
実施例15	$5.8 \times 10^{13}$	良好	0.5 >	良好
比較例1	$2.0 \times 10^{14}$	良好	0.5 >	良好
比較例2	$5.8 \times 10^8$	良好	0.5 >	良好
比較例3	$4.0 \times 10^{12}$	不良	2.5	不良

【0062】

【表3】

第2表

	フロン32との相溶性			
	低温側分離温度 (°C)		高温側分離温度 (°C)	
	フロン/試料 (wt%)	フロン/試料 (wt%)	フロン/試料 (wt%)	フロン/試料 (wt%)
	90/10	80/20	90/10	80/20
実施例14	-20	-15	40<	40<
実施例15	-5	0	40<	40<

## 【0063】

【発明の効果】本発明の潤滑油は、特に環境汚染で問題となっている冷媒のフロン12あるいは他の分解しにくいフロン化合物の代替となりうるフロン134a、フロン32、フロン125などの水素含有フロン化合物との

相溶性が、全使用温度範囲にわたって良好であるとともに、安定性及び潤滑性能に優れ、かつ80°Cでの体積固有抵抗が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であって、圧縮型冷凍機用潤滑油として用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>5</sup>  
C 10 N 40:30

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

(72) 発明者 清水 延晃  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内